ALD 成長 WS_2 薄膜のサイクル数に応じた組成変化

Compositional change of the ALD-grown WS_2 thin film as a function of cycle numbers

埼玉大院理工　°福島 崇史、リム ホン エン、*上野 啓司

Saitama Univ. °Takafumi Fukushima, Hong En Lim and *Keiji Ueno

*E-mail: kei@chem.saitama-u.ac.jp

【序論】遷移金属ダイカルコゲナイド(TMDC)はグラフェンに代表されるような層状物質の一種であり、その特異な電気的・光学的性質や層数によって特性が変化するという点から、幅広い応用が期待されている。そのような TMDC の薄膜を成長させる方法の一つに原子層堆積(ALD)法があり、この方法は膜の均一性・膜厚制御性に優れているため、TMDC の特性に適した成長方法である。前回の発表では ALD 成長した二硫化タングステン(WS_2)を用いた電界効果トランジスタが、硫黄粉末を用いたアニールによって結晶性が向上し p 型挙動を示すことを報告した [1]。今回は更なるデバイス応用に向けて、ALD の成長条件を変えた際に膜質がどのように変化するか調べた。また、成長した WS_2 薄膜の後処理として、硫黄粉末だけでなく ALD 成長に用いている S 前駆体を利用したアニールも実施し、これによる膜質の変化も調べた。

【実験】まず WS_2 薄膜の ALD 成長では、W 前駆体として $(t\text{-BuN})_2W(NMe_2)_2$、S 前駆体として $(t\text{-}C_4H_9)_2S_2$ を用いた。ALD 装置の模式図を Fig. 1 に示す。予め洗浄とオゾン処理を施した 285 nm 酸化膜付 p^{++}Si 基板を ALD 成長炉に入れ、400 °C に加熱した後 ALD サイクルを開始し WS_2 薄膜を堆積した。次に硫黄アニールでは、硫黄粉末を 180 °C、アニールする WS_2 薄膜を 650 °C に加熱し、硫黄蒸気を N_2 気流により WS_2 薄膜に供給することで行った。一方、S 前駆体を用いたアニールは、WS_2 薄膜を ALD 成長炉に入れ 400 °C の温度に加熱した後、$(t\text{-}C_4H_9)_2S_2$ を供給することで行った。成長した薄膜の評価は、ラマン分光、X 線光電子分光、原子間力顕微鏡により行った。

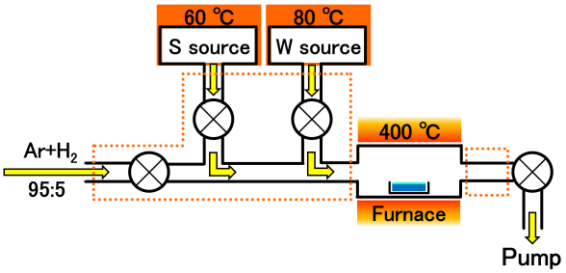

Fig. 1　Schematic view of the ALD system.

【結果・考察】Fig. 2(a)に成長サイクル数を 15 から 35 まで変えた際のラマンスペクトルを示す。サイクル数が増えるとともに、WS_2 の E^1_{2g}、A_{1g} 振動モードに起因するピークの強度が増大していることが分かる。また Fig. 2(b)の W 4f 内殻励起 XPS スペクトルの変化からは、成長の初期段階では W 前駆体と S 前駆体が十分に反応していない一方で、サイクル数が増加すると表面の状態が変わり量論比に近い WS_2 が成長することがわかった。これらの結果を踏まえ、低サイクル数の試料については、S 前駆体の供給回数の増加や成膜後の硫黄アニールを行うと、量論比に近い WS_2 薄膜が得られることが分かった。

【参考文献】1) 福島、上野：2021 年 第 68 回応用物理学会春季学術講演会、23p-P13-17.

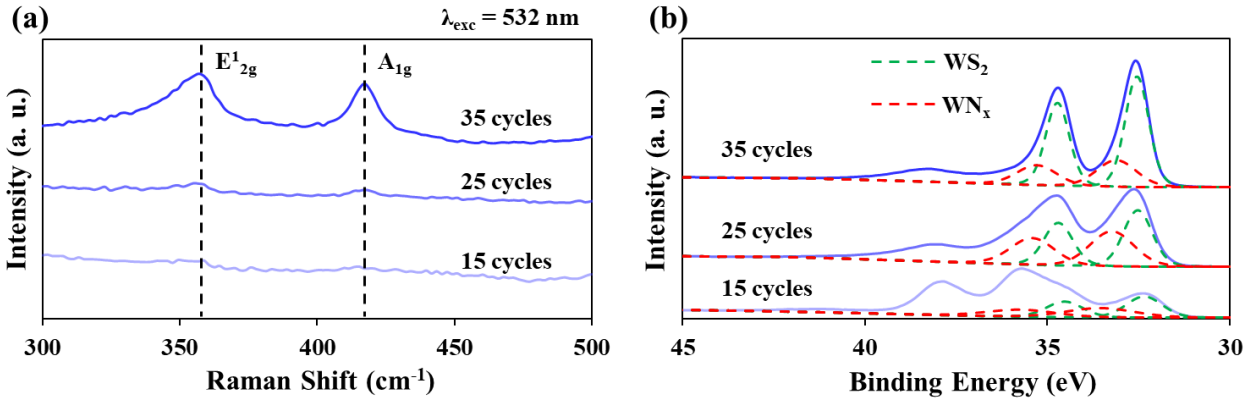

Fig. 2　Changes of (a) Raman and (b) W 4f XPS spectra as a function of ALD cycle numbers.

© 2023年 応用物理学会